

明 細 書

水性インク

<技術分野>

- 5 本発明は、分散粘度が低く保存安定性に優れた水性インクに関する。

<背景技術>

水性ボールペンやインクジェット記録用に用いられる水性インクは、特定の構造を有する高分子などからなる分散剤、水性媒体及び顔料などを基本構成としている。かかる分散剤においては、高分子が疎水性及び親水性を兼ね備える界面活性剤としての機能を有していることが重要であり、具体的には、スチレンやビニルトルエンなどの芳香族単量体や（メタ）アクリル酸エステル類などを構成単位とする疎水性マクロモノマーと親水性モノマーからなるグラフト共重合体や、（メタ）アクリル酸、マレイン酸や
10 （メタ）アクリルヒドロキシアルキルエステル類などの単量体を含有する親水性マクロモノマーと疎水性モノマーからなるグラフト共重合体が知られている（例えば、特開平6-100810号公報など）。

同様に、疎水性の（メタ）アクリル酸モノマーからなる主鎖と、この主鎖に結合するアニオン性および非イオン性の親水性側鎖を有するアクリル酸グラフトコポリマーからなる顔料分散剤（特開2002-179978号公報）や、カチオンまたはアニオン単量体からなる重合体を骨格とする（メタ）アクリル系マクロマーを側鎖とするグラフト共重合体からなる水系インクが開示されている（特開2001-247796号公報）。

しかしながら、上記のグラフト共重合体を使用した水性インクの場合、
25 着色剤の分散安定性が十分とは言えず、特に水性媒体中にカーボンブラックを安定に分散させることが困難であった。加えて、特開2002-179978号公報や特開2001-247796号公報に記載される分散剤の場合は、グラフト共重合体を水溶性にするためには親水性の側鎖を多く導入する必要がある、分散剤を工業的に安価に製造できないという問題が

ある。また、特開平 6-100810 号公報に記載されるグラフト共重合体の場合は、十分な分散安定性を発揮させるために側鎖に多くの疎水性成分を含有させると、親水性である主鎖との共重合が困難になるという問題がある。さらに、疎水性成分を多く含有させると、グラフト共重合体を水性媒体に溶解させたときに白濁したり、増粘したりして十分な分散安定性を発揮できないという問題を生じる。

一方、架橋剤や架橋性単量体などを使用し、ポリマー主鎖間を結合させた架橋型重合体が、スケール防止剤として開示されている（例えば、特公表 2000-502394 号公報など）。また、（メタ）アクリル酸とアミノアルキルアミド等とを反応させた両性単量体と架橋性単量体からなる架橋型両性重合体が分散剤として開示されている（特開昭 58-13609 号公報）。

ポリマー主鎖間を結合させた架橋型重合体の場合、用いる架橋剤又は架橋性単量体の使用割合が過多になると、生成する重合体は、高分子量化し、粘性を増し、さらに溶解性が悪くなる結果、もはや分散剤としての機能は果たせなくなる。そこで、架橋剤又は架橋性単量体の使用量を制限するなどして、低粘度で且つ高分散性能を有する低分子量の架橋型重合体を調製する必要がある。

20 <発明の開示>

本発明者らは、水性インクに、架橋性単量体の使用量を制限し、架橋構造を有する低分子量の架橋型共重合体が、顔料分散性に優れ、且つ水性媒体中で長期に亘って安定的に分散状態を維持し得ることから、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させたのである。すなわち、本発明は、架橋性単量体、芳香族基含有単量体及びイオン性単量体を必須構成成分とする架橋型共重合体を分散剤とし、これと着色剤及び水性媒体からなる水性インクである。

<発明を実施するための最良の形態>

本発明は、構成成分として（Ａ）架橋性単量体、（Ｂ）芳香族基含有単量体及び（Ｃ）イオン性単量体を必須成分とする架橋型共重合体からなる分散剤、着色剤及び水性媒体から構成される水性インクである。

5 なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、メタクリル又はアクリルを意味する。

1. 分散剤

本発明の水性インクに用いる分散剤は、下記の（Ａ）架橋性単量体、（Ｂ）芳香族基含有単量体及び（Ｃ）イオン性単量体を必須構成成分とする架橋
10 型共重合体から構成される。

1.1 必須成分

（Ａ）架橋性単量体

本発明に係わる架橋型共重合体を構成する（Ａ）架橋性単量体としては、
15 1分子中に2個以上のビニル基を有する化合物が使用でき、例えば、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリロキシエチルホスフェイト、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルサッカロース等
20 を挙げることができる。尚、上記の架橋性単量体は、一種類のみでも或いは二種類以上を用いてもよい。
25

（Ｂ）芳香族基含有単量体

本発明に係わる架橋型共重合体を構成する（Ｂ）芳香族基含有単量体としては、スチレン系単量体、フェニル基含有（メタ）アクリレート類、フェニル基含有マレイミド類等が挙げられる。

スチレン系単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、
p-メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

フェニル基含有（メタ）アクリレート類の具体例としては、ベンジル（メ
タ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3
5 -フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）
アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
ノニルフェニルエチレンオキシド付加物（メタ）アクリレート等が挙げら
れる。

フェニル基含有マレイミド類の具体例としては、N-フェニルマレイミ
10 ド、N-（2-クロロフェニル）マレイミド等が挙げられる。

尚、上記の芳香族基含有単量体は、一種類のみでも或いは二種類以上を
用いてもよい。

（C）イオン性単量体

本発明に係わる架橋型共重合体を構成する（C）イオン性単量体として
15 は、アニオン性単量体及びカチオン性単量体が挙げられる。

アニオン性単量体の代表例としては、不飽和カルボン酸単量体、不飽和
スルホン酸単量体及び不飽和リン酸単量体等が挙げられる。不飽和カルボ
ン酸単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、
フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸等またはそれらの無水
20 物及び塩等が挙げられる。

不飽和スルホン酸単量体の具体例としては、スチレンスルホン酸、2-
アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メ
タ）アクリル酸エステル、ビス-（3-スルホプロピル）-イタコン酸エ
ステル等及びそれらの塩、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸の硫
25 酸モノエステル及びそれらの塩等が挙げられる。不飽和リン酸単量体の具
体例としては、ビニルホスホン酸、ビス（メタアクリロキシエチル）ホス
フェート、ジフェニル-2-アクリロキシエチルホスフェート、ジフ
ェニル-2-メタクリロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-ア
クリロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロキシ

エチルホスフェート等が挙げられる。

カチオン性単量体の具体例としては、不飽和 3 級アミン含有単量体、不飽和アンモニウム塩含有単量体等が挙げられる。不飽和 3 級アミン含有単量体としては、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類；N，N-ジメチルアミノスチレン、N，N-ジメチルアミノメチルスチレン等のジアルキルアミノ基を有するスチレン類；N，N-ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノメチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル類；2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル等のジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；N-（N'，N'-ジメチルアミノエチル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノエチル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノエチル）メタクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノプロピル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノプロピル）メタクリルアミド等のジアルキルアミノ基を有する（メタ）アクリルアミド類等が挙げられる。不飽和アンモニウム塩含有単量体としては、上記不飽和 3 級アミン含有単量体を、ハロゲン化アルキル（アルキル基：C 1～18、ハロゲン原子：塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）；塩化ベンジル、臭化ベンジル等のハロゲン化ベンジル；メタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸エステル（アルキル基：C 1～18）；ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のアリールスルホン酸アルキルエステル（アルキル基：C 1～18）；硫酸ジアルキル（アルキル基：C 1～4）等 4 級化剤で 4 級化させたもの等が挙げられる。

1.2 その他の成分

本発明に係わる架橋型共重合体は、上記の（Ａ）架橋性単量体、（Ｂ）芳香族基含有単量体及び（Ｃ）イオン性単量体を必須構成成分とするが、
5 上記（Ａ）～（Ｃ）成分のほかに、必要に応じてその他の単量体を含有しても良い。その他の単量体としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；（メタ）アクリル酸ヒドロ
10 キシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル類；（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。尚、その他の単量体は、一種類のみであっても二種類以上を用いてもよい。

15 1.3 各成分の構成割合

上記（Ａ）～（Ｃ）成分の各々単量体が本発明の架橋型共重合体の構成に占める割合は、全単量体の総モル数を基準に、（Ａ）架橋性単量体については0.01～5モル％の範囲が好ましく、0.02～5モル％の範囲がより好ましい。0.01モル％未満では、生成する架橋型共重合体は十
20 分な分散効果を示さず、5モル％を超えると、生成する架橋型共重合体が水に溶解又は膨潤せず分散剤として機能しなくなる。

（Ｂ）芳香族基含有単量体については30～90モル％の範囲が好ましく、40～80モル％の範囲がより好ましい。30モル％未満では、疎水性が弱くなるため着色剤などの分散物が混和しなくなり分散安定性が不
25 十分となる。90モル％を超えると、架橋型共重合体の水溶性が不十分なために、得られる分散剤を使用して調製される分散物が粘度の高いものになったり、経時的に粘度が変化しやすいものになったりする場合がある。

（Ｃ）イオン性単量体については5～65モル％の範囲が好ましく、10～60モル％の範囲がより好ましい。5モル％未満では、架橋型共重合

体の水溶性が不十分なために、得られる分散剤を使用して調製される分散物が粘度の高いものになったり、経時的に粘度が変化しやすいものになったりする場合がある。65モル%を超えると、(B)芳香族基含有単量体の量が少なくなるため、疎水性が弱くなり、着色剤などの分散物が混和しなくなり分散安定性が不十分となる。

1.4 重合体の製造方法

架橋型共重合体の合成は、重合操作及び分子量の調整が容易なことから、ラジカル重合開始剤を用いる方法が好ましく、また芳香族基含有単量体が水に溶解しにくいことから、有機溶剤中で重合させる溶液重合法がさらに好ましい。

溶液重合法でラジカル重合を行う際に好ましい溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、イソプロパノール、エタノール、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びヘキサメチルホスホアミド等が挙げられ、より好ましくは、ケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤及びアルコール系溶剤である。

ラジカル重合開始剤としては、一般に用いられているものなら使用可能で、具体的には、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシサイド、ジアルキルパーオキシサイド、ジアシルパーオキシサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、シアノ系のアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、非シアノ系のジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。分子量制御がし易く、分解温度の低い有機過酸化物やアゾ系化合物が好ましく、特にアゾ系化合物がより好ましい。

重合開始剤の使用量は、重合性単量体の総質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、さらに好ましくは0.1～5質量%である。

また、架橋型共重合体の分子量を調整するために、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-プロパンチオール、2-メルカプトエタノール、チオフェノール、ドデシルメルカプタン、チオグリセロール等の連鎖移動剤を重合系に適量添加してもよい。

- 5 好ましい重合温度は50～150℃、さらに好ましくは60～100℃である。好ましい重合時間は通常5～25時間である。本発明の架橋型共重合体の分子量は、ポリスチレンを基準物質とするゲル浸透クロマトグラフ（GPC）法での重量平均分子量で1,000～100,000が好ましく、適度な分散性及び適度な溶液粘度が得られる点で、1,000～50,000の範囲がより好ましい。重量平均分子量1,000未満の重合体では十分な分散効果が得られなくなり、また、重量平均分子量が100,000を超えると、粘性が増加し不溶解となったり塊状物質を生成し、分散剤として機能しなくなる。

15 2. 水性インク

本発明の水性インクは、前記1. で記述した分散剤のほか、着色剤及び水性媒体が必須成分として含有される。

2.1 着色剤

- 20 本発明の水性インクに用いる着色剤としては、染料又は水系溶媒に不溶な顔料のいずれかである。

染料には水溶性染料及び疎水性染料があるが、耐水性の観点から疎水性染料のほうが好ましい。このように、着色剤としては、疎水性染料または水系溶媒に不溶な顔料が好ましいが、さらに耐候性の観点から、顔料のほうがより好ましい。

疎水性染料としては、油性染料、分散染料等が挙げられる。これらは、重合体粒子に含有させて得られた重合体粒子の水分散体及び分散剤を用いて水中に分散させた水分散体のいずれにも好適に使用し得るものである。油性染料の具体例としては、C.I.solvent Black, C.I.solvent Yellow,

C.I.solvent Red, C.I.solvent Violet, C.I.solvent Blue, C.I.solvent Green, C.I.solvent Orange等が挙げられる。分散染料としては、C.I.disperson Yellow, C.I.disperson Orange, C.I.disperson Red, C.I.disperson Violet, C.I.disperson Green等が挙げられる。

- 5 顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってよい。これらは、必要に応じて、単独で、または組み合わせて用いることができる。

顔料の粒子径は、インクジェット印刷装置を通して、特に、通常 $10\ \mu\text{m}$ \sim $50\ \mu\text{m}$ の範囲の径を有する吐出ノズルにおいてインクが自由に流れるような、十分に小さいものである。粒子径は、インクの耐用期間中の顔料分散安定性に影響を与える。また、色の濃度を最強とするには、粒子径は小さい方が望ましい。

有用な顔料の粒子径の範囲は、およそ $0.005\ \mu\text{m}$ \sim $15\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.005\ \mu\text{m}$ \sim $5\ \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ \sim $1\ \mu\text{m}$ である。

- 15 無機顔料としては、カーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中では、特に黒色水系インクでは、カーボンブラックが好ましい。

カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。特に、ファーネス法、チャンネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒子径が $15\ \mu\text{m}$ \sim $40\ \mu\text{m}$ 、BET法による比表面積が $50\ \text{m}^2/\text{g}$ \sim $300\ \text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $40\ \text{mL}/100\ \text{g}$ 、揮発分が 0.5% \sim 10% 、pHが $2\sim 9$ の範囲の値を有するものが好ましい。具体的には、No.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, No.2200B (以上三菱化学製)、RAVEN1255 (コロンビア社製)、REGAL400R, REGAL330R, REGAL660R, MOGUL L (以上キャボット社製)、Color Black FW1, Color Black FW18, Color Black S170, Color Black S150, Printex35, Printex U (以上デグッサ社製) 等が挙げられる。

有機顔料としては、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、

ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

有機顔料の具体例としては、C.I.Pigment Yellow 1、C.I.Pigment Yellow 2、C.I.Pigment Yellow 3、C.I.Pigment Yellow 13、C.I.Pigment Yellow 16、
5 C.I.Pigment Yellow 83、C.I.Pigment Red 5、C.I.Pigment Red 7、
C.I.Pigment Red 12、C.I.Pigment Red 48(Ca)、C.I.Pigment Red 48(Mn)、
C.I.Pigment Red 57(Ca)、C.I.Pigment Red 112、C.I.Pigment Red 122、
C.I.Pigment Blue 1、C.I.Pigment Blue 2、C.I.Pigment Blue 3、
C.I.Pigment Blue 15:3、C.I.Pigment Blue 16、C.I.Pigment Blue 22、
10 C.I.Vat Blue 4、C.I.Vat Blue 6等が挙げられる。

2.2 水性媒体

水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒が好適である。水は、イオン交換水（脱イオン水）又は蒸留水であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1，2-ヘキサンジオール、1，2，6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1，

3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

- 5 尚、上記の水溶性有機溶剤は、必要に応じ、単独で、或いは二種類以上を組み合わせる用いることができる。

2.3 その他の成分

- 本発明の水性インクは、上記の分散剤、着色剤及び水性媒体以外のその
10 他の成分として、通常水性インクに添加される公知慣用の各種添加剤を添加してもよい。このような添加剤には、界面活性剤、消泡剤、防腐剤、沈降防止剤、キレート剤、増粘剤、防食剤、酸化防止剤等が挙げられる。界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界
15 面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

20 2.4 水性インクの調製方法

本発明の水性インクに含まれる前記分散剤の量は、インク全質量に対して、0.1～30質量%の範囲が好ましく、1～15質量%の範囲がより好ましい。また、水性インクに含まれる着色剤の量は、1～30質量%の範囲が好ましく、2～15質量%の範囲がより好ましい。

- 25 本発明の水性インクに含まれる前記分散剤と着色剤の含有比率は、1：1～1：30（質量比）の範囲であることが好ましく、1：2～1：15であることがより好ましい。

水性インクに含まれる水溶性有機溶剤の量は、水性インク全質量に対して3～50質量%の範囲が好ましく、3～40質量%の範囲がより好まし

い。また、本発明の水性インクに含まれる水の量は、10～90質量%の範囲が好ましく、30～80質量%の範囲がより好ましい。

また、水性インクのpHは7～10の範囲が好ましい。pHをこの範囲とすることで、前記架橋型共重合体からなる分散剤の溶解性を向上させ、
5 保存安定性を向上させることができる。しかも、水性インクが適用される装置（例えばインクジェット記録装置）の部材の腐食を抑制することもできる。

水性インクのpH調整には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等の無機アルカリ剤、ジエタノールアミン、トリエタ
10 ノールアミン等の有機アミン類、及びクエン酸、酒石酸等の有機酸、塩酸、リン酸等の鉱酸等がpH調整剤として用いることができる。

本発明の水性インクは、上記の各成分を混合して分散させることで得られる。上記の各成分をそのまま、或いは必要に応じて乾燥防止剤やその他の添加剤を添加して、水性媒体で希釈してインクジェット用水性インク、
15 水性ボールペンやマーカーペンなどの筆記用具の水性インクに使用することができる。この場合、インクジェットノズルやペン先が乾燥により目詰まりするのを防ぐために、上記の水溶性有機溶剤のうち、低揮発性又は不揮発性の溶剤を添加するとよい。また、記録媒体への浸透性を高めるためには、揮発性の溶剤を添加するとよい。特にインクジェット記録用水性インク
20 に使用する場合、インクに適度な表面張力を持たせるために、界面活性剤を添加することも好ましい。

分散させる際に使用される分散機としては、ボールミル、ロールミル、サンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ピーズミル、アジテータミ
25 ル、グレンミル、ダイノーミル、パールミル、コボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。

本発明によって得られる効果について、以下に記載する。

本発明の分散剤によれば、着色剤、特にカーボンプラックを水性媒体に

安定して分散させることができる。これは、架橋型共重合体の主鎖構造が疎水性部分（芳香族基を含有する単量体単位）と親水性部分（イオン性を有する単量体単位）が導入され、主鎖間の部分々々で架橋構造を取ること
5 体で、重合体自身の水への分散が安定化されること、また芳香族基含有単量
5 体を有することにより特にカーボンプラック等の着色剤との親和性が増す
ことによる。

＜実施例＞

以下に、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

10 尚、以下の各例における「%」及び「部」は、それぞれ「質量%」及び
「質量部」を意味する。

○実施例 1

〔分散剤の合成〕

15 攪拌機、滴下ロート、窒素ガス導入管及び温度計を備えたガラスフラス
コに、メチレンビスアクリルアミド 2 g（0.013 モル）、スチレン 5
8 g（0.558 モル）、メタクリル酸 40 g（0.465 モル）、メチ
ルエチルケトン 900 g を仕込む。窒素気流下、反応器内温度を 78℃に
保ちながら、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）4.0 g を投入し
20 て 4 時間重合させた。その後、更に 2.0 g の AIBN を投入して 78℃
で 3 時間加熱し、共重合体のメチルエチルケトン溶液（固形分 10%）を
得た。テトラヒドロフラン溶媒を用いた GPC 法により共重合体の分子量
を測定したところ、ポリスチレン換算で、重量平均分子量（以下、M_wと
略記する）は 7100 であった。続いて、上記の共重合体のメチルエチル
25 ケトン溶液に、該共重合体が有するカルボキシル基と等量のジエチルエタ
ノールアミン及びイオン交換水を加えて中和した。そして、減圧下に脱溶
剤してメチルエチルケトンを除去し、共重合体の水溶液（固形分 30%）
を得た。

〔水性インクの調製〕

上記の共重合体の水溶液（固形分 30 %） 7.0 部、カーボンプラック（デグサ製 S 1 6 0） 15.0 部、イオン交換水 78.0 部を混合し、10 分間のプレミキシングの後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）

5 粉砕メディア：ジルコニウムビーズ（1 mm 径）

粉砕メディアの充填率：50 %（体積）

粉砕時間：3 時間

上記分散処理の後、遠心分離処理（12,000 RPM, 20 分間）を行って粗大粒子を除去して得られる分散液 40 部に、グリセリン 5 部、ジエチレングリコール 15 部、2-ピロリドン 2 部及びイオン交換水 38 部を混合し、ジエチルエタノールアミンで pH が 8 ~ 10 になるように調製し、ポアサイズ 5.0 μ m のメンブランフィルターを用いて濾過し、目的の水性インクを得た。

15 ○実施例 2

実施例 1 において、共重合体の合成に使用する単量体をエチレングリコールジメタクリレート 1 g（0.005 モル）、スチレン 60 g（0.577 モル）、アクリル酸 30 g（0.417 モル）、メタクリル酸ブチル 9 g（0.063 モル）に変更した。得られた共重合体の分子量を測定したところ、Mw は 5800 であった。それ以外は実施例 1 と同様に操作して水性インクを調製した。

○実施例 3

実施例 1 において、共重合体の合成に使用する単量体をメチレンビスアクリルアミド 0.5 g（0.003 モル）、スチレン 55 g（0.529 モル）、メタクリル酸ジメチルアミノエチル 44.5 g（0.283 モル）に変更して共重合体を合成し、該共重合体が有するアミノ基を塩化メチルと反応させて 4 級化した。共重合体の分子量を測定したところ、Mw は 9500 であった。それ以外は実施例 1 と同様に操作して水性インクを調製

した。

○比較例 1

実施例 1 において、共重合体の合成に使用する単量体では架橋性単量体
5 を使用せず、スチレン 60 g (0.577 モル)、メタクリル酸 40 g (0.465
4 6 5 モル) のみに変更した。得られた共重合体の分子量を測定したところ、 M_w は 6800 であった。それ以外は実施例 1 と同様に操作して水性
インクを調製した。

10 <<水性インクの評価>>

上記実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 で得られた水性インクについて、下記
(a) ～ (d) の項目に関して評価を行った。その結果を表 1 に示す。

(a) 水性インクの粒径

得られた水性分散体に水を加えて 100 倍に希釈を行った後、「マイク
15 ロトラック U P A 2 5 0」(日機装製)を用いて、水性インクの体積平均
粒子径を測定した。

(b) 水性分散体の分散安定性

得られた水性インクを密閉状態で 60℃ 6 ヶ月間放置した後、顔料粒子
の凝集及び増粘が発生したモノを不良「×」、発生しなかったものを良「○」
20 とそれぞれ評価した。

(c) 印字濃度

マイクロバブルジェットプリンタ(キヤノン製 型番 B J - 1 0 V L)
を用いて P P C 用再生紙(日本加工製紙製)にベタ印字を行った。そして、
室温にて 24 時間自然乾燥させた後の印字の光学濃度をマクベス濃度計 R
25 D 9 1 8 (マクベス社製)で測定した。

尚、マイクロバブルジェットプリンタはキヤノン株式会社の登録商標である。

(d) 画質特性

黒ベタ画像印刷時に画像濃度ムラ・白スジの発生状況を、発生のないも

のを○、僅かに認められるものを△、明らかに認められるものを×とした。

表 1

	体積平均粒子径 (nm)	分散安定性	印字濃度	画質特性
実施例 1	9 0	○	1 . 4 3	○
実施例 2	9 5	○	1 . 4 2	○
実施例 3	9 8	○	1 . 4 1	△
比較例 1	1 0 2	×	1 . 3 8	×

表 1 に示すように、実施例の水性インクは比較例の水性インクに比べて良好な結果が得られた。これは各実施例で使用した分散剤（架橋型共重合体）の分散安定性が比較例のものに比べて優れるためと考えられる。

<産業上の利用可能性>

本発明の水性インクは、長時間放置してもインクが凝集や増粘せず、実用的な保存安定性を有し、印字物の耐光性及び画質特性に優れ、インクジェット記録用に極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. 分散剤、着色剤及び水性媒体から構成される水性インクにおいて、
分散剤が（A）架橋性単量体、（B）芳香族基含有単量体及び（C）
5 イオン性単量体を必須成分とする架橋型共重合体であることを特徴と
する水性インク。
2. 前記分散剤が、（A）架橋性単量体0.01～5モル%、（B）芳
香族基含有単量体30～90モル%、（C）イオン性単量体5～65
モル%から構成される重量平均分子量1,000～100,000の
10 架橋型共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の水性インク。
3. 前記分散剤の構成成分である（C）イオン性単量体が、アニオン性
単量体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の水性インク。
4. 前記分散剤の構成成分である（C）イオン性単量体が、カチオン性
単量体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の水性インク。
- 15 5. 前記分散剤と着色剤の含有比率が1：1～1：30（質量比）であ
ることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の水性インク。
6. 着色剤が顔料であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記
載の水性インク。
7. 着色剤がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1～5の
20 いずれかに記載の水性インク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-12994 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims; Par. Nos. [0016], [0037], [0049] to [0055] (Family: none)	1-7
X	JP 2002-527564 A (Cabot Corp.), 27 August, 2002 (27.08.02), Claims; Par. Nos. [0065] to [0088] & EP 1124905 A1 & US 6458458 B1 & AU 6421299 A & KR 1085918 A & WO 2000/22051 A1	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 August, 2004 (23.08.04)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010764

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-219749 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 08 August, 2000 (08.08.00), Claims; Par. Nos. [0010] to [0014], [0043], [0067] to [0077] (Family: none)	1-7
X	JP 2001-207104 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims; Par. Nos. [0025] to [0037], [0051] to [0052], [0067] to [0069] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09D11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-12994 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003.01.15 特許請求の範囲、【0016】 【0037】 【0049】 - 【0055】 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2002-527564 A (キャボット コーポレイション) 2002.08.27 特許請求の範囲、【0065】 - 【0088】 & EP 1124905 A1 & US 6458458 B1 & AU 6421299 A & KR 1085918 A & WO 2000/22051 A1	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.08.2004

国際調査報告の発送日 14.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4 V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-219749 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2000.08.08 特許請求の範囲、【0010】 - 【0014】 【0043】 【0067】 - 【0077】 (ファミリーなし)	1 - 7
X	JP 2001-207104 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001.07.31 特許請求の範囲、【0025】 - 【0037】 【0051】 - 【0052】 【0067】 - 【0069】 (ファミリーなし)	1 - 7